

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



REC'D 19 SEP 2000

WIPO PCT



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP 00/07199

**Aktenzeichen:**

199 35 038.8

**Anmeldetag:**

26. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von  
Methylformiat

**IPC:**

C 07 C 67/36

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. August 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Weihmayr

5

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat, eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens sowie Methylformiat, das nach diesem Verfahren hergestellt wurde und das insbesondere zur Herstellung von Ameisensäure eingesetzt werden soll.

Methylformiat dient in der Technik überwiegend zur Herstellung von Ameisensäure und wird zu diesem Zweck bereits in großem Umfang durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Alkalialkoholat hergestellt. Bei der technischen Umsetzung dieses Verfahrens treten jedoch Probleme auf, die das Verfahren unbequem, unzuverlässig und energiezehrend machen, und dadurch erheblich verteuern.

Mit dem Ziel, das Verfahren für den großtechnischen Einsatz zu perfektionieren, entwickelte sich die Technik zur Ausführung dieses Verfahrens im wesentlichen in zwei Richtungen: Eine Gruppe von Verfahren arbeitet unter Verwendung eines sehr hohen CO-Druckes, wobei das Ziel im Vordergrund steht, möglichst hohe Konzentrationen von Methylformiat im Reaktorausstrag zu erhalten, eine andere Gruppe von Verfahren bedient sich eines relativ geringen CO-Druckes wobei das Ziel im Vordergrund steht, durch eine relativ geringe Konzentration des Methylformiat im Reaktionsgemisch die Bildung von Salzablagerungen in den Reaktoren, Kühlflächen und Ventilen zu vermeiden, um über längere Zeit störungsfrei arbeiten zu können.

Ein Hochdruckverfahren ist aus der DE-C-926 785 bekannt, bei dem das Reaktionsgemisch im Kreislauf geführt, abwechselnd einen Reaktor und einen Kühler durchfließt. Frisches Methanol und darin gelöstes Na-methylat als Katalysator wird dem Reaktorkopf zugeführt, das Kohlenmonoxid oder das kohlenmonoxidhaltige Gasgemisch wird am Fuß des bei 80 bis 130°C arbeitenden Reaktors unter einem Druck von 300 bar eingepreßt. Ein Teil des im Kreislauf geführten Reaktionsgemisches wird kontinuierlich über eine Druckkammer ausgeschleust. Bei dem Verfahren wird mit einer geringen Katalysatorkonzentration von maximal 0,25 Gew.-% Natrium (entsprechend 0,59 Gew.-% Natriummethylat) gearbeitet, um die Salzabscheidungen möglichst gering zu halten und im Reaktor wird gerührt, um die abgeschiedenen Salzmenen in der Schwebe zu halten.

Zur Durchführung dieses bekannten Verfahrens ist ein hoher apparativer Aufwand erforderlich; insbesondere bringt das Rühren unter dem hohen Druck praktisch unlösbare technische Probleme mit sich. Trotz des hohen technischen Aufwands kann nicht verhindert werden, daß auch bei diesem Verfahren die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Bildung fester Ablagerungen auftreten. Ein störungsfreier kontinuierlicher Betrieb des Verfahrens ist daher über akzeptable Zeiträume nicht möglich. Aus diesem Grund ist die in der Praxis erzielbare Produktionskapazität unbefriedigend und das Verfahren insgesamt unwirtschaftlich.

Aus der DE-C-1046602 ist ein kontinuierliches, zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Methylformiat bekannt, bei dem in der ersten Stufe Methanol in Gegenwart von 0,5 bis 5 Gew.-% Alkalialkanolat in einem mantelgekühlten Rohrreaktor mit CO, das dem Rohrreaktor in Teilströmen an mehreren verschiedenen Stellen zugeführt wird, bei einer Temperatur von 60 bis 140°C und einem Druck von 50 bis 300 bar in turbulenter Strömung so zur Reaktion gebracht wird, daß ein Methanolumsatz von 70 bis 75 % erreicht wird. Das in der ersten Stufe erhaltene Reaktionsgemisch wird dann in einem Autoklaven mit einem CO-Überschuß bis zu einem Umsetzungsgrad von ca. 90 %, bezogen auf

eingesetztes Methanol, zu Methylformiat umgesetzt. Schwierig ist es bei diesem Verfahren, die im Reaktor geforderten Bedingungen, Einhaltung einer bestimmten Reaktionstemperatur bei gleichzeitig turbulenter Strömung zu gewährleisten. Dazu ist eine bei großtechnischer Durchführung des Verfahrens sehr schwierige, 5 sehr genaue Kontrolle der Kühlwassertemperatur, des CO-Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktanten erforderlich. In der zweiten Stufe des Verfahrens soll die Kühlung nur noch durch Zufuhr vorgekühlten Kohlenmonoxids und/oder durch Unterkühlung der aus der ersten Stufe austretenden Reaktionsmischung erfolgen. Beide Maßnahmen erfordern einen 10 hohen apparativen Aufwand, wenn Störungen durch Krustenbildung verhindert werden sollen. Ferner ist es erforderlich, zur Vermeidung von Niederschlagsbildung und Verschmutzungen der Kühlflächen ein besonders reines, ggf. vorgereinigtes CO einzusetzen. Obwohl sich rein rechnerisch im Ausführungsbeispiel eine Produktionskapazität von  $1674 \text{ kg/m}^3/\text{h}$  ergeben sollte, 15 konnte auch dieses Verfahren wegen des hohen technischen Aufwands, den enormen Schwierigkeiten bei der Einstellung und Überwachung der Verfahrensbedingungen und des naturgemäß verbleibenden Verstopfungs-Risikos nicht zur kontinuierlichen Produktion von Methylformiat eingeführt werden.

Die Anmelder dieses Patents haben sich intensiv bemüht, die bei diesem 20 Verfahren auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden. Diese Bemühungen haben zu dem in der DE-C-1 147 214 beschriebenen Verfahren geführt. Hier werden einem turmförmigen Reaktor mindestens zwei Teilströme von Kohlenmonoxid in verschiedener Höhe zugeführt, wodurch sich im Reaktor verschiedene Reaktionszonen ausbilden. In der ersten Zone wird das eingespeiste, 25 0,12 bis 0,3 Mol-% Alkalimethylat enthaltende Methanol unter einem CO-Druck von 150 bis 200 bar bei 30 bis  $100^\circ\text{C}$  zu ca. 75 bis 85 % zu Methylformiat umgesetzt, in den darunter liegenden Zonen des Reaktors erfolgt die weitere Umsetzung bei 40 bis  $60^\circ\text{C}$  bis zu einem Umsetzungsgrad von ca 95 %. Die bei diesem Verfahren naturgemäß ausfallenden salzartigen Niederschläge sollen 30 durch ein in regelmäßigen oder unregelmäßigen zeitlichen Abständen

vorgenommene plötzliche Veränderung der Stärke der verschiedenen CO-Teilströme, wobei die gesamt-Stromstärke konstant bleiben soll, durch Sicherstellung ausreichender Strömungsgeschwindigkeiten der Reaktionsmassen und durch wiederholtes plötzliches Öffnen und Schließen durchströmter Ventile 5 daran gehindert werden, sich in den Anlagenteilen festzusetzen. Ausweislich des Ausführungsbeispiels erhält man bei diesem Verfahren im zeitlich begrenzten Einzelversuch allerdings nur noch eine Produktionskapazität von ca. 440 kg/m<sup>3</sup>/h.

Auch diese Verfahrensvariante erfordert einen hohen Aufwand für Überwachung und für die den Betriebswerten anzupassenden zeitlichen plötzlichen Änderungen 10 der CO-Ströme und der Ventilsteuerung. Dennoch lassen sich bei längerer Betriebsdauer Ablagerungen des Katalysators und seiner Zersetzungsprodukte an den Anlagenteilen nicht vermeiden, was Stillstandszeiten und eine weitere Verminderung der Produktionskapazität zur Folge hat..

Bei einem weiteren in der DE-A-195 06 555 beschriebenen Hochdruckverfahren 15 wird Methanol in Gegenwart einer relativ geringen Katalysatorkonzentration von 0,05 bis 0,2 Gew.-% Alkalimethylat bei 50 bis 150°C mit CO unter einem Druck von 210 bis 250 bar in einem Reaktor oder einer Reaktorkaskade zur Reaktion gebracht. Durch eine besonders gute Verteilung des zugeführten Kohlenmonoxids in dem Reaktionsgemisch, das durch Einblasen desselben mittels einer Strahldüse 20 erreicht werden soll, soll eine schnelle Umsetzung erreicht werden. Der CO-Strom kann in Teilströmen zugeführt werden und eine eventuell eingesetzte Reaktorkaskade kann ein Temperaturprofil aufweisen. Das aus dem Reaktor ausgeschleuste Reaktionsgemisch enthält ca. 97 Gew.-% Methylformiat, die Produktionskapazität liegt ausweislich der Beispiele zwischen 530 und 960 25 kg/m<sup>3</sup>/h.

Nicht umgesetztes Methanol wird nach der Destillation des Austrags erneut eingesetzt. Eine Rückführung des Katalysators ist jedoch nicht vorgesehen, sodaß sich trotz der geringen Katalysatorkonzentration nach der Aufarbeitung des Rohprodukts relativ große Mengen an Feststoffabfällen ergeben. Darüberhinaus

besteht bei Ausnutzung des im Prinzip möglichen hohen Umsetzungsgrades ein beachtliches Risiko der Abscheidung von Verkrustungen in der Anlage, so daß auch hier Stillstandszeiten der Anlage in Kauf genommen werden müssen, die die bei Einzelversuchen ermittelten an sich guten Produktionskapazitäten drastisch vermindern. Hinzu kommen die durch die hohen Verfahrensdrücke bedingten hohen Investitionskosten für die Anlage, so daß die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht voll befriedigen kann.

Die genannten Hochdruckverfahren ermöglichen einen hohen Methanol- und CO-Umsatz, führen aber zu den beschriebenen technischen Schwierigkeiten und wirtschaftlichen Nachteilen, vor allem hohen Investitionskosten und Salzablagerungen in den Anlagenteilen.

Eine verfahrenstechnische Alternative zu den Hochdruckverfahren sind die sogenannten Niederdruckverfahren, die bei niedrigeren CO-Drücken von ca 10 bis 100 bar arbeiten. Diese Reaktionsbedingungen führen zu einem geringeren Methanolumsatz, vermeiden allerdings in der Regel den Salzausfall. Auch Niederdruckverfahren sind in verschiedenen Ausführungsformen bereits bekannt.

Aus der Deutschen Patentschrift Nr. 863 046 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat bekannt, zu welchem in der Deutschen Patentschrift Nr. 880 588 eine verbesserte Ausführungsform beschrieben worden ist. Bei diesem Verfahren wird eine Lösung von Natriumalkanolat mit einem Gehalt von 1 bis 2,5 Gew.-% Natrium (bei Einsatz von Methanol entsprechend 2,3 bis 5,9 Gew.-% Natriummethylat) bei 85 bis 90°C mit Kohlenmonoxid unter einem Druck von 10 bis 30 bar umgesetzt. Beim Verfahren der Deutschen Patentschrift Nr. 863 046 werden die alkanolische Natriumalkanolat-Lösung und das Kohlenmonoxid im Gegenstrom einmal durch den Reaktor geführt, beim verbesserten Verfahren der DE 880 588 führt man die Reaktanten im Kreislauf im Gleichstrom durch den Reaktor. Die Reaktionsbedingungen Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase und Druck werden so eingestellt, daß mindestens so viel des Alkanols



unverändert bleibt, daß die als Katalysator verwendeten Alkalialkanolate in Lösung gehalten werden. Das bei der Passage des Reaktors entstandene Methylformiat und Methanol werden beim verbesserten Verfahren gemäß ihren Gleichgewichts-Dampfdrucken mit dem CO-Strom aus dem Reaktor abgeführt.

5 Die Stärke des CO-Stromes soll so eingestellt werden, daß Methylformiat möglichst vollständig aus dem System entfernt wird. Durch möglichst weitgehende Abkühlung des aus dem Reaktor austretenden CO-Stromes werden die mitgeführten Verbindungen Methanol und Methylformiat kondensiert und die flüssige Mischung aus dem Kreislauf ausgeschleust. Das kalte Kohlenmonoxid

10 wird danach wieder auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt und in den Reaktor zurückgeführt.

Die so erhaltene Methanol/Methylformiat-Mischung enthält 38 bis 40 Gew.-% Methanol. Sie wird fraktioniert destilliert und das Methanol ebenfalls in den Kreislauf zurückgeführt. Bei der verbesserten Ausführungsform des Verfahrens

15 gemäß DE 880 588 wird nach den Angaben im Ausführungsbeispiel aus einem Reaktor mit 770 l Volumen pro Stunde nur eine Ausbeute von 3,1 kg Methylformiat erhalten werden was einer Produktionskapazität von nur 4,0 kg/m<sup>3</sup>/h. Ein Verfahren mit einer so geringen Produktionskapazität ist für die Produktion im technischen Ausmaß völlig undiskutabel. Hinzu kommt, daß die

20 ungewöhnlich hohe Katalysatorkonzentration erhebliche Nachteile mitsich bringt: Während der Reaktion ergibt sich nämlich generell eine fortschreitende Verminderung der Katalysatoraktivität wegen der unvermeidlichen Bildung von Alkaliformiat. Daher muß stets ein Teil des umlaufenden, katalysatorhaltigen Methanols ausgeschleust und eine entsprechende Menge frischer

25 Katalysatorlösung zugeführt werden. Nicht unbeachtlich ist auch der für die Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Energieverbrauch für Kühlung und Rückerwärmung des kreisenden Kohlenmonoxids und die Destillation des verdünnten Methylformiates.

Aus der DE Patentschrift 22 43 811 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen

30 Herstellung von Methylformiat bekannt, bei dem Methanol in Gegenwart von 0,4

bis 1,5 Gew.-% Alkalimethylat bei 50 bis 130°C in einer Kolonne mit gefluteten, vorzugsweise einzeln gekühlten Böden im Gegenstrom mit Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen umgesetzt wird.

Der CO-Partialdruck soll im Bereich von 40 bis 150 bar liegen und die Verweilzeit der Reaktanten in der Kolonne bei 50 bis 1500 Sekunden. Das nach der Kolonnenpassage im Sumpf anfallende Reaktionsgemisch enthält 20 bis 70 Gew.-% Methylformiat. Es wird destillativ aufgearbeitet.

Neben den hohen Investitionskosten für die komplizierte Kolonnenkonstruktion ist es von großem Nachteil, daß bei dem Verfahren nur ein Bruchteil der eingesetzten Komponenten Methanol und Kohlenmonoxid verbraucht werden und eine schlechte Ausnutzung des hohen Katalysatoranteils erfolgt. Dies führt zu einer weiteren hohen Kostenbelastung, die durch den Energieverbrauch für CO-Vorwärmung und destillative Aufarbeitung des gesamten, dem Kolonnensumpf entnommenen Reaktionsgemisches noch vergrößert wird. Schließlich ergeben sich noch technische Probleme bei der Beseitigung der katalysator- und salzhaltigen Destillationsrückstände.

In der US-A-4 661 624 wird ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat beschrieben, bei dem Methanol in Gegenwart von 1 bis 8 mol-% (bezogen auf eingesetzten Alkohol, entsprechend 1,7 bis 13,5 Gew.-% Natriummethylat) eines Natriumalkoxid-Katalysators mit CO unter einem Druck von 5 bis 70 bar bei 70 bis 130°C umgesetzt wird. Der Prozess wird so gesteuert, daß der Umsatz auf 2 bis 10 % des eingesetzten Alkohols beschränkt ist, wodurch zwar Salzabscheidungen in den Reaktoren völlig vermieden werden, der Gehalt an Methylformiat im ausgeschleusten Reaktionsprodukt aber nur 1 bis 19 Gewichtsprozent beträgt. Das ausgeschleuste Reaktionsgemisch wird destillativ aufgearbeitet, wozu wegen des geringen Methylformiat-Gehaltes selbst bei Ausnutzung der Reaktionswärme in einem Wärmeverbund ein unvertretbar hoher Energieaufwand erforderlich ist. Das nach der Destillation erhaltene Methanol mit dem darin gelösten Katalysator wird in den Prozeß zurückgeführt. Aufgrund der hohen

erforderlichen Konzentration an aktivem Katalysator ergibt sich allerdings die Notwendigkeit dem Prozeß laufend relativ große Mengen frischen Katalysators zuzuführen. Auch ist die Ausnutzung des zugeführten kohlenmonoxidhaltigen Gases nicht befriedigend.

- 5 Die DE-A-43 09 731 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat, bei dem Methanol in Gegenwart von 0,4 bis 1,5 Gew.-% Alkalimetallmethylat bei 60 bis 100°C unter einem Druck von 10 bis 300 bar (im Ausführungsbeispiel 57 bar) mit Kohlenmonoxid oder kohlenmonoxidhaltigen Gasen in einer Mischzone teilweise umgesetzt wird. Das dort erhaltene Gemisch wird mit CO gesättigt und
- 10 einer Nachreaktionszone zugeführt, wo die Umsetzung ohne Zufuhr weiterer Ausgangsmaterialien zu Ende geführt wird. Auch bei diesem Verfahren wird nur eine geringe Konzentration des Methylformiats im Reaktionsaustrag erhalten, so daß sich eine ungünstige Energiebilanz für den Prozeß ergibt.

- 15 Aus der DE-C-27 10 726 ist ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat bekannt, bei dem eine Lösung von 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Alkali- oder Erdalkalimethylat in Methanol im Kreislauf durch einen Reaktor geführt wird, der in einem unteren Abschnitt die flüssige Phase in seinem oberen Teil eine 20 bis 100 Vol.-% Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase enthält. Die Reaktion erfolgt bei 70 bis 110°C und einem Druck von 20 bis 110 bar. Die methanolische
- 20 Katalysatorlösung wird unter Benutzung einer Vorrichtung (z.B. Prallplatte), die den mit hoher Geschwindigkeit eingespritzten Flüssigkeitsstrahl in der Gasphase zerstäubt, oder die Gas aus der Gasphase angesaugt und feinblasig in die Flüssigphase injiziert (z.B. Venturidüse), dem Reaktor zugeführt.

- 25 Im Flüssigkeitskreislauf liegt ein Wärmetauscher, der eine genaue Temperatureinstellung der kreisenden Flüssigkeit gestattet und eine starke Pumpe, die den turbulenten Flüssigkeitskreislauf aufrechterhält. Im Betrieb wird dem Reaktor kontinuierlich frische methanolische Methylatlösung zugeführt und eine entsprechende Menge des Reaktionsgemisches ausgeschleust, das destillativ aufgearbeitet werden muß.

Nach den Angaben dieser Druckschrift ist es aus thermodynamischen Gründen zweckmäßig, die Zufuhr von Ausgangsmaterialien und die Ausschleusung so einzustellen, daß das Reaktionsgemisch ca. 44 bis 65 Gew.-% Methylformiat enthält. Nimmt man die Bildung von Ausfällungen in Kauf, so kann ein

5 Reaktorausstrag mit einem Methylformiatgehalt von 82 Gew.-% erhalten werden. Solche Ausfällungen sollen zwar nach Angaben der Druckschrift tolerierbar sein, dies gilt jedoch nur für einen zeitlich begrenzten Einzelversuch. Auf jeden Fall ergibt sich durch Ausfällungen eine erhöhte Abrasion der hoch belasteten Umlaufpumpe und der ggf. eingesetzten Prallelemente bzw. der Venturidüse. Die

10 Isolierung des Methylformiats aus einer Mischung, die nur 44 bis 65 Gew.-% dieser Substanz enthält, führt zu hohen Energiekosten. Hohe Betriebskosten des Verfahrens ergeben sich auch durch den sich aus der hohen Katalysatorkonzentration (in 5 von 6 Ausführungsbeispielen 2,5 Gew.-%) ergebenden hohen Katalysatorverbrauch und durch den Aufwand für die sachgemäße

15 Entsorgung des Destillationsrückstands. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß bei einer Erhöhung des Methylformiat-Gehalts im Austrag eine Verringerung der Produktionskapazität eintritt.

Es sind auch verschiedene Versuche gemacht worden, die mit den oben beschriebenen bekannten Verfahren verbundenen Nachteile und Schwierigkeiten

20 auf anderen als den bisher beschrittenen Wegen zu überwinden.

So ist es beschrieben worden, durch Zusätze von Komplexbildnern insbesondere von cyclischen Polyethern (EP-B-0 048 891), von oberflächenaktiven Lösungsvermittlern wie Alkali- perfluoralkansulfonaten (EP-B-0 596 483) oder von inerten, polaren, aprotischen Lösungsmitteln (EP-A-0 251 112) die Bildung

25 von Niederschlägen zu verhindern und/oder die Produktionskapazität zu verbessern. Andere Versuche beinhalten den Einsatz anderer Katalysatoren wie z.B. von Amidin-Derivaten (EP-A-0 104 875) oder von Kombinationen von Aminen mit Ethylenoxid. Diese Verfahren haben den gemeinsamen Nachteil, daß sie zusätzliche organische Materie in die Reaktionsgemische einführen, die nach

30 der Aufarbeitung entsorgt werden müssen, was die durch eventuell erzielte

Ausbeuteverbesserungen erhaltenen Vorteile zunichte macht. Außerdem stellt der Einstandspreis für die vorgeschlagenen Zusätze ein unüberwindliches Hindernis für ihren großtechnischen Einsatz dar.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man ohne komplizierte Zusätze  
 5 Methylformiat störungsfrei, mit guten Ausbeuten und überaus kostengünstig herstellen kann, wenn man nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren arbeitet.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von-  
 Methylformiat durch Umsetzung von überschüssigem Methanol mit  
 10 Kohlenmonoxid unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimethylat als Katalysator in einem druckfesten Reaktor, Abtrennung des gebildeten Methylformiats aus dem Reaktorausstrag und Rückführung der im wesentlichen methylformiatfreien Flüssigphase in den Reaktor, wobei ein Teil der rückzuführenden Flüssigphase ausgeschleust und frische  
 15 Katalysatorlösung zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß

die Umsetzung in einer Kaskade aus mindestens 2 Reaktorelementen

bei einer Temperatur von 80 bis 120°C,

unter einem Kohlenmonoxid-Druck von 90 bis 180 bar,

in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen  
 20 Feeds, eines Alkali- oder Erdalkalialkoholats ausgeführt wird,

daß das Verhältnis der in der Zeiteinheit zugeführten Mengen der Ausgangsmaterialien, die Reaktionstemperatur, den Druck und die Verweilzeit der Reaktanten in den Reaktorelementen so eingestellt wird, daß mindestens soviel des Methanols unumgesetzt bleibt, daß sowohl der verwendete Katalysator als auch  
 25 dessen Abbauprodukte unter den Reaktionsbedingungen im Reaktor und im frischen Reaktorausstrag praktisch vollständig gelöst bleiben,

daß der gesamte Reaktorausstrag einer Stripvorrichtung zugeführt wird, in der im wesentlichen das Methylformiat aus der Reaktionsmischung ausgetrieben wird,

daß ein Teil TR der verbleibenden Flüssigphase in den Reaktor zurückgeführt und ein Teil TA ausgeschleust wird, wobei das Teilungsverhältnis TR:TA in  
5 Abhängigkeit vom Alkali- oder Erdalkaliformiat-Gehalt des entgasten Reaktorausstrags so gesteuert wird, daß an keiner Stelle des Verfahrens feste Abscheidungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen auftreten,

daß dem ausgeschleusten Teil in einer Entsalzungsvorrichtung Restkatalysator und Katalysator-Abbauprodukte feststofffrei entzogen, und das verbleibende Methanol  
10 unmittelbar oder mittelbar in den Reaktor zurückgeführt wird.

Zweckmäßigerweise werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4, kaskadierte Reaktorelemente eingesetzt. Die flüssige Phase des Reaktionsgemisches, bestehend im wesentlichen aus Methanol, Methylformiat und gelöstem aktivem und verbrauchtem Katalysator, kann im  
15 Gleich- oder Gegenstrom zur gasförmigen Phase, bestehend im wesentlichen aus CO bzw. dem CO enthaltenden Gasmisch, durch die Reaktorkaskade geführt werden. Bevorzugt ist der Gegenstrombetrieb.

Bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Temperaturbereich von 90 bis 110°C. Der bevorzugte Druckbereich erstreckt sich  
20 von 110 bis 160, insbesondere von 110 bis 140 bar. Es ist selbstverständlich, daß man auch bei höheren Drücken arbeiten könnte, wodurch jedoch einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens verloren ginge.

Der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator ist ein Alkali- oder Erdalkalialkoholat, vorzugsweise ein Methylat. Bevorzugt sind  
25 Alkalimetallmethylate insbesondere Natrium- und Kaliummethylat, die auch im Gemisch miteinander eingesetzt werden können. Unter besonderen Verfahrensbedingungen, z.B. beim Auftreten höherer als der üblichen Methylformiatkonzentrationen in einzelnen Verfahrensstufen, kann der Einsatz von

Kaliummetholat Vorteile bringen. Auch rein ökonomische Gesichtspunkte z.B. der Gesteuerungspreis und/oder die Verfügbarkeit der Katalysatorsubstanzen, können ggf. die Entscheidung für einen der möglichen Katalysatoren oder für den Einsatz einer Kombination derselben beeinflussen.

- 5 Der für die Reaktion eingesetzte Katalysator wird durch unvermeidliche Nebenreaktionen zu katalytisch unwirksamen Substanzen umgesetzt. So wird durch Spuren von Wasser Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid gebildet, Spuren von  $\text{CO}_2$  führen zur Bildung von Karbonaten, die Reaktion des Alkoholats mit dem hergestellten Methylformiat führt zu Alkali- bzw. Erdalkaliformiat und auch durch
- 10 direkte Reaktion von Alkali- und Erdalkalihydroxiden mit Kohlenmonoxid entstehen als Nebenprodukt Alkali- bzw. Erdalkaliformiate.

Alle aus dem Katalysator durch Nebenreaktionen gebildeten, katalytisch inaktiven Produkte werden im Folgenden gemeinsam als "verbrauchter Katalysator" oder als "Katalysator-Abbauprodukte" bezeichnet.

- 15 Die bevorzugte Katalysatorkonzentration beträgt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Feeds.

- Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Kaskadierung der Reaktorelemente der Verbrauch des Katalysators durch Nebenreaktionen deutlich herabgesetzt werden kann. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß durch die
- 20 Kaskadierung der Reaktorelemente die Rückmischung der in den einzelnen Reaktorelementen enthaltenen Reaktionsgemische weitgehend unterbunden wird, was die weitere vorteilhafte Konsequenz hat - der bei herkömmlichen Verfahren anscheinend keine Beachtung geschenkt wurde - daß beim erfindungsgemäßen Verfahren, im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Verfahren, im Bereich der
- 25 Katalysatorzuführung eine vergleichsweise niedrige Methylformiat-Konzentration herrscht.

Hieraus ergibt sich der Vorteil, daß trotz geringer Katalysatorkonzentrationen hohe ökonomisch wertvolle Umsätze erzielt werden können und daß nur relativ geringe

Mengen an verbrauchtem Katalysator aus dem Verfahren ausgeschleust werden müssen.

Bei den oben angegebenen Reaktionsbedingungen werden in geradem Durchgang der Reaktanten durch den Reaktor und die angeschlossenen Aufarbeitungselemente  
5 ca. 30 % des eingesetzten Katalysators verbraucht. Bei der Beurteilung dieses Prozentsatzes ist zu berücksichtigen, daß für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der Absolutwert des Katalysatorverbrauchs ausschlaggebend ist. Dieser Absolutwert ist wegen der geringen erfindungsgemäß erforderlichen Katalysatorkonzentration in der Synthese erheblich geringer als bei bekannten  
10 Verfahren. Natürlich ist es erforderlich, eine der über die Entsalzungsstufe ausgeschleusten Menge unverbrauchten und verbrauchten Katalysators entsprechende Menge einer methanolischen Lösung frischen Katalysators in den Reaktor einzuschleusen.

Der zu ergänzende Katalysator wird in Form einer 10 bis 50 gew.-%igen (in diesem  
15 Bereich möglichst konzentrierten), vorzugsweise 20 bis 40 gew.-%igen, beispielsweise 30 gew.-%igen methanolischen Lösung zugeführt.

Zweckmäßigerweise wird die Zufuhr der Reaktanden zum Synthesereaktor so geregelt, daß das Molverhältnis von Methanol zu Kohlenmonoxid 3:1 bis 0,5:1, vorzugsweise 2:1 bis 1:1 beträgt.

20 Ferner erhöht es die Variabilität des Verfahrens, wenn die Gasaufgabe wahlweise am ersten oder an den beiden ersten Reaktorelementen der Reaktorkette erfolgt, wobei die Mengen der den einzelnen Elementen zugeführten Gasmengen nach Bedarf variiert werden können, um darin bestimmte erwünschte Reaktionsbedingungen herzustellen.

25 Die Zählung der Reaktorelemente beginnt an demjenigen Ende der Reaktorkette an dem das Kohlenmonoxid eingeleitet wird.



Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Reaktionsbedingungen in den Reaktorelementen so einzustellen, daß in einem ersten von zwei Teilabschnitten des Reaktionsweges 75 bis 95 %, vorzugsweise 80 bis 95 %, der Reaktionswärme, in dem zweiten  
5 Teilabschnitt 5 bis 25 %, vorzugsweise 5 bis 15 %, der Reaktionswärme auftreten. Hierbei können die Teilabschnitte, insbesondere der erste Teilabschnitt, auf mehrere Reaktorelemente verteilt sein. Bevorzugt ist es, die Reaktion in drei Reaktorelementen auszuführen und so zu steuern, daß im ersten und zweiten Element jeweils 35 bis 50 %, im dritten Element 5 bis 15 % der Reaktionswärme  
10 auftreten. Beispielsweise können im ersten, zweiten und dritten Reaktorelement 50%, 40% und 10% oder 46%, 46% und 8% der Reaktionswärme freigesetzt werden.

Es ist auch möglich die Reaktorkaskade so zu betreiben, daß das letzte Reaktorelement in der Kette nur durch die Reaktanden-Zufuhr gekühlt wird.

15 Für die Ökonomie des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß der Reaktorausstrag 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Methanol und 60 bis 95, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% Methylformiat neben verbrauchtem und unverbrauchtem Katalysator enthält.

20 Ferner ist es äußerst zweckmäßig die Reaktandenzufuhr und die Reaktionsbedingungen so aufeinander abzustimmen, daß 90 bis 99 %, vorzugsweise 95 bis 99 % des zugeführten Kohlenmonoxids zu Methylformiat umgesetzt wird.

25 Kohlenmonoxid, Methanol und Katalysator werden in der Reaktionszone vermischt, wobei eine gute Dispergierung des Gases eine schnelle Umsetzung ermöglicht. Beispielsweise ist es vorteilhaft, das Gas durch eine Strahldüse in den Reaktor einzuführen oder durch einen geeigneten Rührer z.B. einen Schnellrührer, in dem Reaktor zu dispergieren. Auch eine Durchmischung durch einen äußeren Kreislauf für jedes Reaktorelement ist vorteilhaft. Der Kohlenmonoxidstrom kann

an einer Stelle bzw. in ein Reaktorelement, oder aufgeteilt in mehrere Teilströme an verschiedenen Stellen des Reaktors bzw. in verschiedene Reaktorelemente eingespeist werden.

An die Synthese des Methylformiats schließt sich beim erfindungsgemäßen  
5 Verfahren die feststofffreie Aufarbeitung des in der Reaktorkaskade erhaltenen  
Reaktionsgemisches an. Prinzipiell kann die Aufarbeitung unter dem bei der  
Synthese angewendeten Druck erfolgen. Viel günstiger - insbesondere im Hinblick  
auf die für die destillative Aufarbeitung benötigten Temperaturen - ist es jedoch,  
den Reaktorausstrag vor der Strip-Vorrichtung auf einen Druck von 5 bis 25 bar,  
10 vorzugsweise von 10 bis 20 bar, zu entspannen. Um die Kreislaufströme so gering  
wie möglich zu halten und um eine Kondensation im Kompressor zu vermeiden,  
wird das hierbei in relativ geringer Menge erhaltene Sprudelgas zur Abscheidung  
mitgeführten Methanols und Methylformiats abgekühlt, vorzugsweise etwa auf  
Raum- oder Umgebungstemperatur, dann zweckmäßigerweise komplett vor den  
15 CO-Kompressor zurückgeführt und erneut in die Synthese eingespeist.

Aus der gesamten, nach der Entspannung verbleibenden Flüssigphase des  
Reaktoraustrags, die beispielsweise aus einem Gemisch mit etwa 75 Gew.-%  
Methylformiat, knapp 25 Gew.-% Methanol und einem Rest an Katalysator  
(zerstört und unzerstört) sowie Spuren von Dimethylether, Kohlenoxid und  
20 weiteren Inerten besteht, wird anschließend in einer Destillationsvorrichtung die  
Hauptmenge des Methylformiats verdampft. Gleichzeitig wird naturgemäß auch ein  
gewisser Anteil des im Reaktorausstrag enthaltenen Methanols verdampft. Für das  
Abdampfen des Methylformiats wird zweckmäßigerweise der Druck über dem  
Reaktorausstrag nochmals soweit abgesenkt daß sich der Kopfdruk der  
25 Destillationsvorrichtung auf 1,2 bis 2,5 bar, vorzugsweise auf 1,5 bis 2,0 bar,  
einstellt. Die für das Abdampfen erforderliche Verdampfungswärme ist in der Regel  
zumindest zum Teil bereits in dem heißen Reaktorausstrag enthalten. Der Rest wird  
durch direkte Beheizung der Destillationsvorrichtung oder durch Zufuhr von  
Wärmeträgern gedeckt.

Je nach dem gewünschten Reinheitsgrad des hergestellten Methylformiats wird das Rückflußverhältnis in der Destillationsvorrichtung so eingestellt, daß über Kopf 85 bis 90 gew.-%iges Methylformiat abgezogen werden kann.

Der nach der Abtrennung des Methylformiats verbleibende Teil des Reaktorausstrags besteht im wesentlichen aus aktiven und verbrauchten Katalysator 5 enthaltendem Methanol. Diese Lösung wird in den Teil TR, der ohne weiteres in die Reaktorkaskade zurückgeführt wird, und in den Teil TA, der aus dem Kreislauf ausgeschleust wird, geteilt. Wie oben bereits ausgeführt, wird das Teilungsverhältnis TR:TA in Abhängigkeit vom Alkali- oder Erdalkaliformiat- 10 Gehalt des entgasten Reaktorausstrags gesteuert, wobei es das Ziel ist, das Teilungsverhältnis so festzulegen, daß an keiner Stelle des Verfahrens feste Abscheidungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen auftreten. Erreicht wird dieses Ziel, indem man TR und TA so einstellt, daß eine solche Menge deaktivierter Katalysator über die Entsalzungsvorrichtung den Prozeß verläßt, wie beim 15 geraden Durchgang durch den Reaktor und in den weiteren Verfahrensstufen verbraucht wird. Dadurch gelangt selbstverständlich auch noch aktiver Katalysator in die Entsalzungsvorrichtung, so daß dieser Anteil den Prozeß verläßt.

Es ist vorteilhaft das Teilungsverhältnis so zu steuern, daß der Alkali- oder 20 Erdalkaliformiat-Gehalt am Reaktoraustritt 0,05 bis 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-%, beträgt.

Erfahrungsgemäß werden zur Aufrechterhaltung eines konstanten Synthesebetriebs 20 bis 80 % des nach der Abtrennung des Methylformiats verbleibenden katalysatorhaltigen Methanols ausgeschleust.

25 Der ausgeschleuste Anteil TA des Katalysator und Katalysator-Abbauprodukte enthaltenden Methanols wird anschließend feststofffrei entsalzt. Hierzu wird dieser Flüssigphase in der Entsalzungsvorrichtung soviel Wasserdampf und/oder Heißwasser und gegebenenfalls zusätzliche Wärme zugeführt, daß das Methanol im wesentlichen vollständig verdampft, und eine wäßrige Lösung der

auch das aus aktivem Restkatalysator und Wasser gebildete Alkali- oder Erdalkalihydroxid bezeichnet.

Bei dieser Operation wird die Menge an Wasserdampf und/oder Heißwasser so bemessen, daß der Katalysator und seine Abbauprodukte sicher in wäßriger Lösung  
5 gehalten werden. In der Regel ist diese Bedingung erfüllt, wenn die Konzentration der Katalysatorabbauprodukte im wäßrigen Austrag der Entsalzungsvorrichtung 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 12 Gew.-%, beispielsweise 8 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise wird der Entsalzungsvorrichtung Wasserdampf mit einem Druck von 2 bis 6 bar, vorzugsweise 3 bis 5 bar, z.B. Direktampf, zugeführt.

10 Von besonderem ökonomischen Interesse ist es, die Entsalzungsvorrichtung mit der Destillationsvorrichtung in einem Wärmeverbund zu betreiben, wobei der über Kopf der Entsalzungsvorrichtung entweichende Methanoldampf der Destillationsvorrichtung zugeführt wird.

Besondere Vorteile ergeben sich in diesem Fall, wenn der Kopfdruck der  
15 Entsalzungsvorrichtung so gewählt wird, daß ihr Brüdenstrom aus ihrem Kopf direkt in die Destillationsvorrichtung eingespeist werden kann.

Das hier benutzte Verfahren, aktiven Restkatalysator und verbrauchten Katalysator enthaltendes Methanol feststofffrei zu entsalzen ist ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Der besondere Wert dieses Verfahrensteils besteht darin,  
20 daß dadurch die Möglichkeit eröffnet wird, die gesamte Methylformiat-Synthese feststofffrei auszuführen.

Außer dem Katalysator ist der Reaktorkaskade auch das bei der Synthese verbrauchte Methanol zuzuführen. Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Methanol ist chemisch oder technisch reines Methanol. Es kann auch  
25 aus anderen Prozessen, z.B. der Hydrolyse von Methylformiat zu Ameisensäure und Methanol, rückgeführt werden. Um einen möglichst geringen Katalysatorverbrauch zu gewährleisten wird vorzugsweise Methanol eingesetzt,

dessen Wassergehalt unter 100 ppm, vorzugsweise unter 30 ppm, insbesondere im Bereich von 5 bis 15 ppm liegt.

Aus dem gleichen Grund und um einen möglichst hohen Umsatz der Reaktanden zu erzielen ist es zweckmäßig, Kohlenmonoxid in Form eines kohlenmonoxidhaltigen Gasgemisches einzusetzen mit einem CO-Gehalt von 45 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Vol.-%, insbesondere 90 bis 100 Vol.-%. Beim Einsatz derartiger Gasgemische wird der Gesamtdruck vorzugsweise so eingestellt, daß der Kohlenmonoxid-Partialdruck im Bereich von 90 bis 180 bar liegt.

Die CO enthaltende Gasphase kann Gase, die unter den Synthesebedingungen inert sind, wie z.B. Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe, enthalten.

Unter bestimmten Bedingungen, z.B. wenn das erfindungsgemäße Verfahren mit anderen Verfahren im Verbund betrieben wird oder besonders günstige Beschaffungskonditionen vorliegen, kann es auch ökonomisch vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Verfahren mit Abgas mit einem Gehalt von ca. 50 Vol.-% CO zu betreiben. Aufgrund der hohen Anpassungsfähigkeit des Verfahrens an Änderungen der Verfahrensbedingungen ist auch unter Einsatz eines solchen Abgases eine gute Ausbeute von Methylformiat in jeder gewünschten Reinheit zu erzielen. Üblicherweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Ausbeuten an Methylformiat von über 90 Mol.-% und sogar von über 95 Mol.-% (bezogen auf eingesetztes CO) erreicht. Bezogen auf eingesetztes Methanol liegen die Ausbeuten – bei Einsatz von hochprozentigem oder reinem CO – praktisch bei 100 Mol.-%.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das aus der Entsalzungsvorrichtung ausgeschleuste Abwasser nur 15 bis 30 ppm, in der Regel ca. 20 ppm, d.h. praktisch kein Methanol enthält.

Der Betrieb der im Verfahren benutzten Kühler erfolgt mit Fluß-und/oder Kaltwasser.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen, und bei mittleren Drücken, eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute von 400 bis über 1000 kg/m<sup>3</sup>/h, bei Methylformiat-Endkonzentrationen von über 80 Gew.-% erzielt werden. Die niedrige erforderliche

5 Katalysatorkonzentration trägt dazu bei, die Einsatzstoff-Kosten deutlich zu senken, durch den moderaten Synthesedruck werden die hohen Investitionskosten für Hochdruckanlagen vermieden. Weiterhin erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Anlage so zu steuern, daß keine Salzausfällungen auftreten; dadurch entfallen Verstopfungsprobleme, die Verfügbarkeit der Anlage und damit die Jahreskapazität

10 wird erheblich gesteigert. Der Methanolumsatz ist wesentlich höher als bei den typischen Niederdruckverfahren und somit ist auch die im Kreis zu führende Methanolmenge erheblich geringer. Die erfindungsgemäße Aufarbeitung erfordert sehr wenig Energie und führt trotzdem zu einem Methylformiat, dessen Konzentration so hoch ist, daß es direkt für weitere Reaktionen, wie z.B. der

15 Hydrolyse zu Ameisensäure eingesetzt werden kann.

Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist seine große Anpassungsfähigkeit an Änderungen der Reaktionsbedingungen, die man zur Einstellung bestimmter, gewünschter Qualitäten des Endprodukts vornehmen will. Ferner kann das Verfahren auch ohne Nachteile in ein und der selben Apparatur je

20 nach Verfügbarkeit auch mit verschiedenen Katalysatoren, Katalysatormengen und unterschiedlichen CO-Qualitäten betrieben werden. Technisch besonders vorteilhaft ist auch die Tatsache, daß man die Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens in weiten Grenzen variieren kann, ohne daß es zu Ausfällungen von Katalysator und Katalysatorabbauprodukten, wie z.B. Alkali- oder Erdalkaliformiaten, kommt. Es

25 treten daher keine festen Ablagerungen auf den inneren Oberflächen der Anlage, insbesondere an den Wärmetauscherflächen, auf, so daß Probleme mit der Temperaturführung in den einzelnen Anlagenteilen und mit Rohrverstopfungen, wie sie bei bekannten Hochdruckverfahren regelmäßig auftreten, völlig vermieden werden.

Der Umsatz der Reaktion läßt sich sowohl über die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts – beeinflußbar durch die Einstellungen von Druck und Temperatur – als auch über die Stöchiometrie und/oder die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor steuern. Hohe Endumsätze verringern die Mengen der in die Reaktion zurückzuführenden, bei der Aufarbeitung anfallenden unverbrauchten Ausgangsstoffe. Bewährt haben sich CO-Umsätze von 90 bis 99 % der Theorie.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß aufgrund des hohen CO-Umsatzes, im Gegensatz zu vielen bekannten Verfahren entweder überhaupt keine Rückführung von nicht umgesetztem CO erforderlich ist, -  
 10 wodurch die Investitionskosten für Kompressoren wegfallen – oder, falls eine Rückführung der geringen nicht umgesetzten Menge von Kohlenmonoxid gewünscht wird, dies mit einem Minimum an Kompressionsarbeit bewerkstelligt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren mit seinem erheblich über dem gängiger Niederdruckverfahren liegenden Arbeitsdruck von 90 bis 160 bar ist nach gängiger  
 15 Nomenklatur ein Mittel- bis Hochdruckverfahren. Bei bekannten, im Bereich über 100 bar arbeitenden Verfahren wird kein Katalysator zurückgeführt. Der gesamte eingesetzte Katalysator ist nach einmaliger Reaktorpassage verloren. Eine weitere bei bekannten Hoch- und Mitteldruckverfahren auftretende Komplikation besteht in  
 20 der Bildung von Methylformiat/Methanol/Salz-Suspensionen, aus denen die Salze nur durch ein aufwendiges Feststoffhandling abgetrennt werden können.

Bei bekannten Nieder- und Mitteldruckverfahren, bei denen eine Katalysatorrückführung erforderlich ist, wird die Einführung von Wasser in den Stoffkreislauf strikt vermieden, weil der Katalysator durch Wasser zerstört wird. Da  
 25 auch bei diesen Verfahren verbrauchter Katalysator aus dem System entfernt werden muß, muß er in diesen Fällen ebenfalls durch Methoden der Feststoff-Verfahrenstechnik, z.B. durch Abfiltrieren oder Abzentrifugieren, ausgeschleust werden.

Überraschend wurde nun gefunden, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Teil des nicht verbrauchten Katalysators zurückgeführt werden kann, ohne daß Verkrustungen in den Apparate teilen, insbesondere an den Wärmetauschern, auftreten. Außerdem wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das technisch  
5 aufwendige Arbeiten mit Feststoffen vollständig vermieden, da es überraschenderweise gelungen ist, diese Trennung auf rein thermisch-destillativem Weg feststofffrei durchzuführen und das Verfahren so zu gestalten, daß verbrauchter Katalysator als wässrige Lösung ausgeschleust, und trotz der Wasserzufuhr ein beachtlicher Teil des unverbrauchten Katalysators in die Synthese  
10 zurückgeführt werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Anlage zur Produktion von Methylformiat nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren, mit

A) einer Synthesegruppe im wesentlichen bestehend aus

15 A1) einem Reaktor mit mindestens zwei separat heiz- und kühlbaren Reaktorelementen mit Zuführungen für frisches Methanol, rückgeführtes katalysatorhaltiges Methanol, für frische methanolische Katalysatorlösung und für ein Kohlenmonoxid enthaltendes Gasgemisch, mindestens je einer Ableitung für den Reaktoraus trag und Restgas, Vorrichtungen zur  
20 Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Feinverteilung des Gasstromes in dem Flüssigkeitsstrom Meßvorrichtungen zur Temperatur- und Druckkontrolle,

A2) einer mit Kühlelementen versehenen Entspannungsvorrichtung zur Entspannung des Reaktoraus trags auf den Aufarbeitungsdruck mit einer  
25 Zuführung für den Reaktoraus trag und Ableitungen für Restgas und Flüssigphase

B) einer Aufarbeitungsgruppe im wesentlichen bestehend aus



B1) einer Destillationsvorrichtung zur Abtrennung von im wesentlichen Methylformiat aus der Flüssigphase des Reaktorausstrags, mit einer Zuführung für die Flüssigphase und Ableitungen für im wesentlichen Methylformiat und für verbleibendes katalysatorhaltiges Methanol,

5 B2) einem regelbaren Stromteiler für die Aufteilung des die Destillationsvorrichtung verlassenden, Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltenden Methanol-Stromes in die Anteile TR und TA,

10 B3) einer gegebenenfalls mit Heiz- und Kühlelementen versehenen, feststofffrei arbeitenden Entsalzungsvorrichtung, mit Einlässen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol und Heißwasser oder Wasserdampf und Auslässen für Methanoldampf und wäßrige Salzlösung,

15 C) Verbindungsleitungen und erforderlichenfalls Pumpen für eine zweckentsprechende Förderung der Reaktionsteilnehmer und -produkte zwischen den Elementen der Anlagenteile A und B und Zuführungen für Ausgangsmaterialien und Ableitungen für Methylformiat und Abgas.

20 Die Figur veranschaulicht beispielhaft und schematisch die erfindungsgemäße Anlage zur Herstellung von Methylformiat und die darin integrierte erfindungsgemäße Entsalzungsvorrichtung, die gemäß einer bevorzugten Ausführungsform mit der Destillationsvorrichtung im direkten Wärmeverbund arbeitet.

25 Sie zeigt im Abschnitt A die Synthesegruppe bestehend aus dem einem Reaktor (1) mit drei Reaktorelementen mit Zuführungen für frisches Methanol (2), rückgeführtes katalysatorhaltiges Methanol (3), für frische methanolische Katalysatorlösung (4) und für ein Kohlenmonoxid enthaltendes Gasgemisch (5), je einer Ableitung für den Reaktorausstrag (6) und Restgas (7), Vorrichtungen zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Feinverteilung des Gasstromes in dem

Flüssigkeitsstrom (8) einer mit Kühlelementen (9) versehenen Entspannungsvorrichtung (10) zur Entspannung des Reaktorausstrags auf den Aufarbeitungsdruck, mit einer Zuführung (11) für den Reaktorausstrag und Ableitungen für Restgas (12) und Flüssigphase (13).

- 5 Im Abschnitt B zeigt die Figur die Aufarbeitungsgruppe bestehend aus einer Destillationsvorrichtung (14) zur Abtrennung von im wesentlichen Methylformiat aus der Flüssigphase des Reaktorausstrags, mit einer Zuführung (15) für die Flüssigphase und Ableitungen für im wesentlichen Methylformiat (16) und für verbleibendes katalysatorhaltiges Methanol (17), einem regelbaren Stromteiler
- 10 (18) für die Aufteilung des die Destillationsvorrichtung verlassenden, Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltenden Methanol-Stromes in die Anteile TR und TA, der feststofffrei arbeitenden Entsalzungs Vorrichtung (19) mit Einlässen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol (20) und Heißwasser oder Wasserdampf (21) und Auslässen für
- 15 Methanoldampf (22) und wäßrige Salzlösung (23), einer Kühlvorrichtung (24) für das von der Ableitung (16) der Destillationsvorrichtung (14) kommende Methylformiat und Auslässen für das gekühlte Methylformiat (25) und für Restgas (26). Ferner zeigt die Figur die Pumpen (27a und 27b) als Hilfsaggregate.

- Die Reaktorelemente können die Bauformen von Kessel- oder Rohrreaktoren
- 20 haben. Es ist nicht erforderlich, jedes Reaktorelement als Einzelaggregat auszubilden. Vielmehr kann jede konstruktive Ausgestaltung eines Reaktors eingesetzt werden, die die Funktion einer Serienschaltung mehrerer Reaktorelemente erfüllt. Es ist daher auch ohne weiteres möglich, einen Einzelreaktor einzusetzen der durch geeignete Einbauten in mindestens zwei,
- 25 vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 bis 4, Reaktionszonen, unterteilt ist. Wenn im Folgenden von Reaktorelementen gesprochen wird, soll dieser Begriff auch die in einem Einzelreaktor abgeteilten Reaktionszonen einschließen. Umgekehrt schließt auch der Begriff "Reaktionszone" einzelne Reaktorelemente ein. Auch ein solcher Reaktor kann die Bauformen von Kessel- oder Rohrreaktoren haben.

Die Reaktorelemente weisen zweckmäßigerweise eigene, regelbare Zu- und Abführungen für Reaktanden und Austräge und gegebenenfalls eigene heiz- und/oder kühlbaren Außenkreisläufe auf. Ferner können Temperatur und Druck der Reaktorelemente einzeln gesteuert werden. Die Kaskade kann ein Temperaturprofil aufweisen oder aber bei einer einheitlichen Temperatur betrieben werden.

5 Reaktoren mit innenliegenden Kühlsystemen oder mit Mantelkühlern oder mit einem äußeren Umlauf mit Wärmetauschern können für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Diese für die erfindungsgemäße Anlage vorteilhaften Konstruktionsmerkmale werden zweckmäßigerweise auch bei Einsatz eines zonenweise unterteilten Einzelreaktors realisiert.

10

Es ist daher sinnvoll, daß der Reaktor zonenweise geheizt und/oder gekühlt werden kann.

Ferner weist ein solcher Einzelreaktor vorteilhafterweise mehrere, über seine Länge verteilte, den einzelnen Reaktionszonen zugeordnete Zuführungen für Reaktanden und Abführungen für Austräge sowie gegebenenfalls den Reaktionszonen zugeordnete heiz-und/oder kühlbare Außenkreisläufe auf.

15

Die in dem Reaktor bzw. den Reaktorelementen eingebauten Vorrichtungen zur Feinverteilung der Reaktanten sind beispielsweise Siebböden, Fritten oder Jetdüsen.

20 Ferner ist es vorteilhaft, wenn die Reaktorelemente bzw. der zonenweise unterteilte Reaktor strömungsbrechende Einbauten und/oder Rührvorrichtungen aufweisen.

Die Destillationsvorrichtung B1 der erfindungsgemäßen Produktionsanlage hat die Aufgabe, Methylformiat aus dem Feedstrom heraus zu destillieren, d.h. durch selektives Verdampfen abzutrennen. Zur Herstellung eines für die Ameisensäureherstellung geeigneten Methylformiats genügt zum Abdestillieren in der Regel eine einfache Abtriebskolonne. Es ist jedoch auch möglich, die Kolonne mit einem Verstärkungsteil zu versehen, um einen Methylformiatstrom höherer

25

Reinheit über Kopf abziehen zu können. Die Kolonne wird dann unter Rücklauf als Rektifikationskolonne betrieben.

5 Eine solche Kolonne besteht im wesentlichen aus einer erforderlichenfalls zonenweise beheiz- oder kühlbaren, mit Trennböden versehenen rohrförmigen Hohlkörper mit einer in geeigneter Position angebrachten Zuführung für den entgasten Reaktorausstrag, Abführungen zum Abzug von Destillat über Kopf und Katalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol aus dem Sumpf, sowie gegebenenfalls weiteren Zuführungen für flüssige oder gasförmige Wärmeträger.

10 Zweckmäßigerweise wird hier eine Kolonne eingesetzt, deren Trennwirkung genügt, um aus dem entgasten Reaktorausstrag über Kopf Methylformiat der benötigten Reinheit abziehen.

15 In der Regel wird die Kolonne auf eine Gewinnung von 85 bis 90 gew.-%igem Methylformiat (Rest = Methanol) eingerichtet. Vorteilhafterweise findet das Abdestillieren des erhaltenen Methylformiats aus dem Reaktionsgemisch, in einer einfachen Abtriebskolonne ohne Trennböden derart statt, daß man eine Aufkonzentrierung von 70 bis 80 Gew.-% - der Konzentration im Reaktionsgemisch - auf 85 bis 90 Gew.-% erhält. Dies erfordert gegenüber einer Reindestillation zu 95 bis 97 %igem Methylformiat erheblich weniger Energie.

20 Erfindungsgemäß hergestelltes Methylformiat mit einem Reingehalt von beispielsweise 85 bis 90 Gew.-% kann technisch vielseitig verwendet werden. Insbesondere kann es direkt für die Hydrolyse zur Herstellung von Ameisensäure eingesetzt werden.

25 Die Entsalzungsvorrichtung B3 besteht im wesentlichen aus einer erforderlichenfalls zonenweise beheiz- oder kühlbaren, ggf. mit Trennböden versehenen Rektifizierkolonne mit einer in geeigneter Position angebrachten Zuführungen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol und für Heißwasser und/oder Wasserdampf, Abführungen zum Abzug von Destillat über Kopf, und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Wasser aus

dem Sumpf, deren Trennwirkung ausreicht, um über Kopf Methanol mit weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 30 ppm insbesondere mit etwa 5 bis 15 ppm Wassergehalt abzuziehen. In der Regel genügt auch für diesen Zweck eine einfache Abtriebskolonne.

- 5 Der der Entsalzungsvorrichtung zugeführte Dampf oder das Heißwasser wird im oder vorzugsweise unterhalb des Bereichs der Zuführung für das Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltende Methanol, insbesondere im Sumpfbereich, in die Vorrichtung eingeleitet.

- 10 Das über Kopf der Entsalzungsvorrichtung abgezogene Methanol kann kondensiert und entweder in die Synthesegruppe zurückgeführt oder unter einem solchen Druck verdampft werden, daß es als gasförmiger Wärmeträger in die Destillationsvorrichtung eingespeist werden kann. Dazu wäre dann ein weiterer Verdampfer am Sumpf der Destillationskolonne erforderlich.

- 15 Besonders vorteilhaft und ökonomisch ist es allerdings, wenn die Destillationsvorrichtung und die Entsalzungsvorrichtung im direkten Wärmeverbund arbeiten, indem der Kopfdruck der Entsalzungsvorrichtung so hoch eingestellt wird, daß der daraus abgeleitete Methanoldampf direkt in die Destillationsvorrichtung als gasförmiger Wärmeträger eingeleitet werden kann. Es ist prinzipiell auch möglich, die Destillations- und die Entsalzungskolonnen in eine
- 20 Kolonne mit flüssigem Seitenabzug zusammenzufassen.

Eine weitere, besonders ökonomische Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man die Aufarbeitungsaggregate, insbesondere die Entsalzungsvorrichtung mit der Abwärme des Reaktors betreibt, gegebenenfalls unter Einschaltung einer Wärmepumpe.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die oben bereits beschriebene feststofffrei arbeitende Entsalzungsvorrichtung, im wesentlichen bestehend aus einer erforderlichenfalls zonenweise beheiz- oder kühlbaren, mit Trennböden versehenen Rektifizierkolonne mit einer in geeigneter Position

angebrachten Zuführungen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte  
enthaltendes Methanol und für Heißwasser und/oder Wasserdampf, Abführungen  
zum Abzug von Destillat über Kopf und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes  
Wasser aus dem Sumpf, deren Trennwirkung ausreicht, um über Kopf Methanol  
5 mit weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 30 ppm insbesondere mit etwa  
5 bis 15 ppm Wassergehalt abzuziehen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der der Entsalzungs Vorrichtung  
zugeführte Dampf oder das Heißwasser im, oder vorzugsweise unterhalb, des  
Bereichs der Zuführung für das Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte  
enthaltende Methanol, insbesondere im Sumpfbereich, in die Vorrichtung  
eingeleitet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die beschriebene  
Kombination von Destillations- und Entsalzungs Vorrichtung, wobei der über Kopf  
der Entsalzungs Vorrichtung abgehende Methanoldampf als Wärmeträger in die  
15 Destillations Vorrichtung eingeleitet wird. Die folgenden Ausführungsbeispiele  
veranschaulichen das erfindungsgemäße Verfahren und die zu seiner Ausführung  
eingesetzte erfindungsgemäße Vorrichtung.

## Beispiel 1

Drei senkrecht stehende Rohrreaktoren mit einem Volumen von je 2 l, je einem Außenkreislauf mit Wärmetauscher, Zuführungen für Flüssigphase und Abführungen für Gasphase im Kopfbereich und Abführungen für Flüssigphase und Jet-Düsen-Zuführungen für Gasphase im Bodenbereich, wurden übereinanderliegend so in Serie geschaltet, daß am Boden des untersten Reaktors eingeführte Gasphase nacheinander alle drei Reaktoren aufsteigend und im Kopfbereich des obersten Reaktors zugeführte Flüssigphase alle drei Reaktoren nacheinander absteigend durchströmen kann.

In dieser Syntheseanordnung wurden 12 Versuche ausgeführt, wobei der Reaktorkaskade vom Kopf her Methanol und Katalysator in Form einer methanolischen Alkalimethylatlösung und durch die Jetdüsen von unten CO in den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen zugeführt wurde. Der Druck und die Temperatur in den Reaktoren wurden auf die in der Tabelle 1 ebenfalls angegebenen Werte eingestellt.

Der am Boden abgezogene Austrag aus der Reaktorkaskade wurde in einer Entspannungsvorrichtung auf einen Druck von 15 bar entspannt, das dabei auftretende Sprudelgas zur Abscheidung von gasförmig darin mitgeführtem Methanol und Methylformiat in einem zweistufigen Kühler auf Raumtemperatur abgekühlt. Die verbleibende Gasphase wird in die Reaktorkaskade zurückgeführt, die vereinigten Flüssigphasen wurden gaschromatographisch und naßanalytisch auf ihren Methylformiatgehalt untersucht.

Die 4 letzten Spalten der Tabelle 1 zeigen die erhaltenen Versuchsergebnisse.

Die in der Tabelle benutzten Abkürzungen haben folgende Bedeutungen:

RZA steht für die Produktionskapazität, bezogen auf das Gesamtvolumen aller eingesetzten Reaktoren,

NaOMe bedeutet Natriummethylat, KOMe bedeutet Kaliummethylat und MeFo steht für Methylformiat.

Die angegebenen Umsätze sind bezogen auf eingesetztes Methanol

Zur weiteren Aufarbeitung des Reaktorausstrags wird dieser einer einfachen  
5 Abtriebskolonne zugeführt, worin bei einem Druck von ca. 1,8 bar durch  
eingeleiteten Methanoldampf das Methylformiat weitgehend ausgetrieben wird.

Das aus dem Sumpf dieser Kolonne abgezogene Gemisch aus Methanol und  
verbrauchtem und unverbrauchtem Katalysator wird in einem Stromteiler zugeführt  
aus welchem 1/3 des Gemisches in die Reaktorkaskade zurückgeführt und 2/3 in die  
10 Entsalzungskolonie eingespeist werden. In der Entsalzungskolonie erfolgt bei  
einem Innendruck von ca 2 bar eine Behandlung der zugeführten, Katalysator und  
Salze enthaltenden methanolischen Lösung mit Wasserdampf von 4 bar. Die Menge  
des zugeführten Wasserdampfs wird so bemessen, daß am Kopf der Kolonne  
praktisch wasserfreier Methanoldampf abgenommen werden kann, der  
15 zweckmäßigerweise als Wärmeträger der Destillationskolonne direkt zugeführt  
wird. Aus dem Sumpf der Entsalzungskolonie wird eine wäßrige Alkalihydroxid-  
und Alkaliformiatlösung abgezogen.

## Beispiel 2

20

Zwei in Serie geschaltete Rohrreaktoren von 200 cm Länge und 4,5 cm  
Innendurchmesser (Volumen = 3,15 l) mit innenliegendem Wärmetauscherrohr,  
Zuführungen für Flüssig- und gasphase im Bodenbereich und Abführungen für  
Flüssig- und Gasphase im Kopfbereich, wobei die Zuführungen für die Gasphase  
25 als Jet-Düsen ausgebildet sind, wurden übereinanderliegend so in Serie geschaltet,  
daß am Boden des untersten Reaktors eingeführte Flüssig- und Gasphase  
nacheinander alle drei Reaktoren im Gleichstrom aufsteigend durchströmen kann.



In dieser Syntheseanordnung wurden 19 Versuche ausgeführt, wobei der Reaktorkaskade vom Boden her Methanol, Katalysator in Form einer methanolischen Alkalimethylatlösung und durch die Jetdüsen CO in den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen zugeführt wurde. Der Druck und die Temperatur in den Reaktoren wurden auf die in der Tabelle 2 ebenfalls angegebenen Werte eingestellt.

Die 4 letzten Spalten der Tabelle 2 zeigen die erhaltenen Versuchsergebnisse.

Die weitere Aufarbeitung des Reaktorausstrags erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 1, Versuche im Gegenstrom.

Beispiel Nr.	CO [l/h]	MeOH [kg/h]	Katalysator		Druck [bar]	Temperatur [°C], gemessen in der Mitte der Reaktoren R			MeFo im Austrag, [Gew.-%]	Salzaus-fall [ja/nein]	Umsatz [%]	RZA <sup>2</sup> [kg/m <sup>3</sup> /h]
			Art	[Gew.-%] <sup>1</sup>		R1	R2	R3				
1	1110	2,5	NaOMe	0,20	109	90	90	90	75	Nein	61,5	520
2	1790	2,9	NaOMe	0,20	136	90	90	88	80	Nein	68,1	750
3	1120	2,3	NaOMe	0,30	95	90	90	85	74	Nein	60,3	580
4	1540	3,3	NaOMe	0,30	111	90	90	84	74	Nein	60,3	830
5	970	2,6	NaOMe	0,20	97	100	100	90	67	Nein	52,0	550
6	1640	3,5	NaOMe	0,20	117	100	100	90	73	Nein	59,1	880
7	1600	3,5	NaOMe	0,30	97	100	100	95	68	Nein	53,1	790
8	720	1,5	KOMe	0,20	112	90	90	76	73	Nein	59,1	370
9	950	2,0	KOMe	0,20	126	90	90	72	75	Nein	61,5	520
10	950	2,0	KOMe	0,26	105	90	90	82	73	Nein	59,1	480
11	970	2,5	KOMe	0,26	95	100	100	91	63	Nein	47,6	520
12	1590	3,5	KOMe	0,26	116	100	100	79	69	Nein	54,3	790

1) Bezogen auf das Gewicht des flüssigen Feeds

2) Bezogen auf eingesetztes Methanol

Tabelle 2, Versuche im Gleichstrom

Beispiel Nr.	CO [l/h]	MeOH [kg/h]	Katalysator		Druck [bar]	Temperatur [°C], gemessen in der Mitte der Reaktoren R		MeFo im Ausstrag, [Gew.-%]	Salzausfall [ja/nein]	Umsatz [%]	RZA [kg/m³h]
			Art	[Gew.-%] <sup>1</sup>		R1	R2				
1	1864	2,99	NaOMe	0,18	130	100	100	76,9	Nein	64,0	560
2	1836	2,97	NaOMe	0,20	110	100	110	69,4	Nein	54,8	470
3	1952	2,91	NaOMe	0,21	120	100	110	73,5	Nein	59,7	510
4	2101	2,97	NaOMe	0,20	140	100	110	79,0	Nein	66,7	580
5	2186	3,01	NaOMe	0,20	150	100	110	81,0	Nein	69,5	610
6	1798	2,99	NaOMe	0,20	140	90	100	80,2	Nein	68,4	600
7	1721	2,59	NaOMe	0,25	140	90	100	86,8	Nein	77,8	590
8	1428	2,99	NaOMe	0,12	140	100	110	70,6	Nein	56,2	480
9	2031	4,00	NaOMe	0,21	140	100	110	80,2	Nein	68,4	790
10	2330	4,99	NaOMe	0,21	140	100	110	72,3	Nein	58,2	840
11	1851	3,11	NaOMe	0,30	140	100	110	80,5	Nein	68,8	620
12	2430	5,89	NaOMe	0,21	140	100	110	66,1	Nein	51,0	870
13	2064	4,19	NaOMe	0,19	140	100	110	73,8	Nein	60,0	720
14	2484	4,90	NaOMe	0,32	140	100	110	74,7	Nein	61,2	860
15	2722	6,01	NaOMe	0,31	150	100	110	71,3	Nein	57,0	990
16	1706	3,56	NaOMe	0,12	160	100	110	71,1	Nein	56,8	590
17	1857	3,55	NaOMe	0,15	160	100	110	75,8	Nein	62,6	650
18	2002	4,09	NaOMe	0,19	140	100	95	73,7	Nein	59,9	710
19	2564	3,77	NaOMe	0,21	140	95	110	78,2	Nein	65,7	730



BASF Aktiengesellschaft

23. Juli 1999

NAE19990148 IB/VA/uw

5

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von überschüssigem Methanol mit Kohlenmonoxid unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimethylat als Katalysator in einem druckfesten Reaktor, Abtrennung des gebildeten Methylformiats aus dem Reaktorausstrag und Rückführung der im wesentlichen methylformiatfreien Flüssigphase in den Reaktor, wobei ein Teil der rückzuführenden Flüssigphase ausgeschleust und frische Katalysatorlösung zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 die Umsetzung in einer Kaskade aus mindestens 2 Reaktorelementen bei einer Temperatur von 80 bis 120°C, unter einem Kohlenmonoxid-Druck von 90 bis 180 bar, in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Feeds, eines Alkali- oder Erdalkalialkoholats ausgeführt wird,
- 15 daß das Verhältnis der in der Zeiteinheit zugeführten Mengen der Ausgangsmaterialien, die Reaktionstemperatur, den Druck und die Verweilzeit der Reaktanten in den Reaktorelementen so eingestellt wird, daß mindestens soviel des Methanols unumgesetzt bleibt, daß sowohl der verwendete Katalysator als auch dessen Abbauprodukte unter den Reaktionsbedingungen im Reaktor und im frischen Reaktorausstrag praktisch vollständig gelöst bleiben,
- 20
- 25 daß der gesamte Reaktorausstrag einer Destillationsvorrichtung zugeführt wird, in der im wesentlichen das Methylformiat aus der Reaktionsmischung ausgetrieben wird,

daß ein Teil TR der verbleibenden Flüssigphase in den Reaktor zurückgeführt und ein Teil TA ausgeschleust wird, wobei das Teilungsverhältnis TR:TA in Abhängigkeit vom Alkali- oder Erdalkaliformiat-Gehalt des entgasten Reaktorausstrags so gesteuert wird, daß an keiner Stelle des Verfahrens feste Abscheidungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen auftreten,

daß dem ausgeschleusten Teil in einer Entsalzungsvorrichtung Restkatalysator und Katalysator-Abbauprodukte feststofffrei entzogen, und das verbleibende Methanol unmittelbar oder mittelbar in den Reaktor zurückgeführt wird.

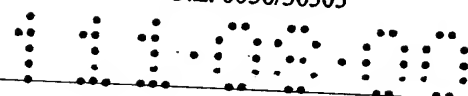
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung des Verfahrens 2 bis 5 Reaktorelemente eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren im Gegenstrombetrieb ausgeführt wird.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Rückflußverhältnis in der Destillationsvorrichtung so eingestellt wird, daß über Kopf 85 bis 90 gew.-%iges Methylformiat abgezogen werden kann.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Teilungsverhältnis TR:TA so gesteuert wird daß der Alkali- oder Erdalkaliformiat-Gehalt des Reaktorausstrags am Reaktoraustritt 0,05 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem ausgeschleusten Anteil TA der nach der Ab-



- 5 trennung des Methylformiats verbleibenden Flüssigphase, bestehend im wesentlichen aus Katalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendem Methanol in der Entsalzungs Vorrichtung soviel Wasserdampf und/oder Heißwasser und gegebenenfalls zusätzliche Wärme zugeführt wird, daß das Methanol im wesentlichen vollständig verdampft, und eine wäßrige Lösung der Katalysatorabbauprodukte erhalten wird.
- 10 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsalzungs Vorrichtung mit der Destillations Vorrichtung in einem Wärmeverbund zu betreiben, wobei der über Kopf der Entsalzungs Vorrichtung entweichende Methanoldampf der Destillations Vorrichtung zugeführt wird.
- 15 8. Verfahren zur Entsalzung einer Flüssigphase bestehend im wesentlichen aus Katalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendem Methanol, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigphase in der Entsalzungs Vorrichtung soviel Wasserdampf und/oder Heißwasser und gegebenenfalls zusätzliche Wärme zugeführt wird, daß das Methanol im wesentlichen vollständig verdampft, und eine wäßrige Lösung der Katalysatorabbauprodukte erhalten wird.
- 20 9. Anlage zur Produktion von Methylformiat nach dem Verfahren des Anspruchs 1, mit
- 25 A) einer Synthesegruppe im wesentlichen bestehend aus
- A1) einem Reaktor mit mindestens zwei separat heiz- und kühlbaren Reaktorelementen mit Zuführungen für frisches Methanol, rückgeführtes katalysatorhaltiges Methanol, für frische methanolische Katalysatorlösung und für ein Kohlenmonoxid enthaltendes Gasgemisch, mindestens je einer Ableitung für den Reaktorausstrag und Restgas, Vorrichtungen zur Erzeugung

und Aufrechterhaltung einer Feinverteilung des Gasstromes in dem Flüssigkeitsstrom Meßvorrichtungen zur Temperatur- und Druckkontrolle,

5 A2) einer mit Kühlelementen versehenen Entspannungsvorrichtung zur Entspannung des Reaktorausstrags auf den Aufarbeitungsdruck mit einer Zuführung für den Reaktoraustrag und Ableitungen für Restgas und Flüssigphase

B) einer Aufarbeitungsgruppe im wesentlichen bestehend aus

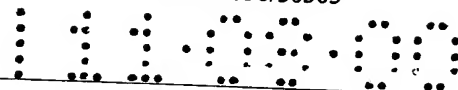
10 B1) einer Destillationsvorrichtung zur Abtrennung von im wesentlichen Methylformiat aus der Flüssigphase des Reaktorausstrags, mit einer Zuführung für die Flüssigphase und Ableitungen für im wesentlichen Methylformiat und für verbleibendes katalysatorhaltiges Methanol,

B2) einem regelbaren Stromteiler für die Aufteilung des die Destillationsvorrichtung verlassenden Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltenden Methanol-Stromes in die Anteile TR und TA,

15 B3) einer gegebenenfalls mit Heiz- und Kühlelementen versehenen, feststofffrei arbeitenden Entsalzungsvorrichtung, mit Einlässen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol und Heißwasser oder Wasserdampf und Auslässen für Methanoldampf und wäßrige Salzlösung,

20 C) Verbindungsleitungen und erforderlichenfalls Pumpen für eine zweckentsprechende Förderung der Reaktionsteilnehmer und -produkte zwischen den Elementen der Anlagenteile A und B und Zuführungen für Ausgangsmaterialien und Ableitungen für Methylformiat und Abgas.

- 25 10. Anlage gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Destillationsvorrichtung B1 eine Kolonne eingesetzt wird, deren Trennwirkung genügt, um aus dem entgasten Reaktoraustrag über Kopf Methylformiat der benötigten Reinheit abzuziehen.



11. Anlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsalzungsanlage B3 im wesentlichen aus einer erforderlichenfalls zonenweise beheiz- oder kühlbaren, ggf. mit Trennböden versehenen Rektifizierkolonne besteht, mit einer in geeigneter Position angebrachten Zuführungen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol und für Heißwasser und/oder Wasserdampf, Abführungen zum Abzug von Destillat über Kopf, und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Wasser aus dem Sumpf, deren Trennwirkung ausreicht, um über Kopf Methanol mit weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 30 ppm insbesondere mit etwa 5 bis 15 ppm Wassergehalt abzuziehen.
12. Anlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillationsanlage und die Entsalzungsanlage im direkten Wärmeverbund arbeiten, indem der aus der Entsalzungsanlage abgeleitete Methanoldampf direkt in die Destillationsanlage als gasförmiger Wärmeträger eingeleitet wird.
13. Entsalzungsanlage, im wesentlichen bestehend aus einer erforderlichenfalls zonenweise beheiz- oder kühlbaren, mit Trennböden versehenen Rektifizierkolonne mit einer in geeigneter Position angebrachten Zuführungen für Restkatalysator und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Methanol und für Heißwasser und/oder Wasserdampf, Abführungen zum Abzug von Destillat über Kopf und Katalysatorabbauprodukte enthaltendes Wasser aus dem Sumpf, deren Trennwirkung ausreicht, um über Kopf Methanol mit weniger als 100 ppm Wassergehalt abzuziehen.
14. Kombination einer Destillationsanlage B1 und der Entsalzungsanlage des Anspruchs 25, gekennzeichnet durch eine Verbindungsleitung, durch die der über Kopf der Entsalzungsanlage



abgehende Methanoldampf als Wärmeträger in die Destillationsvorrichtung eingeleitet wird.

15. Methylformiat, hergestellt nach dem Verfahren des Anspruchs 1.

BASF Aktiengesellschaft

23. Juli 1999  
NAE19990148 IB/VA/uw

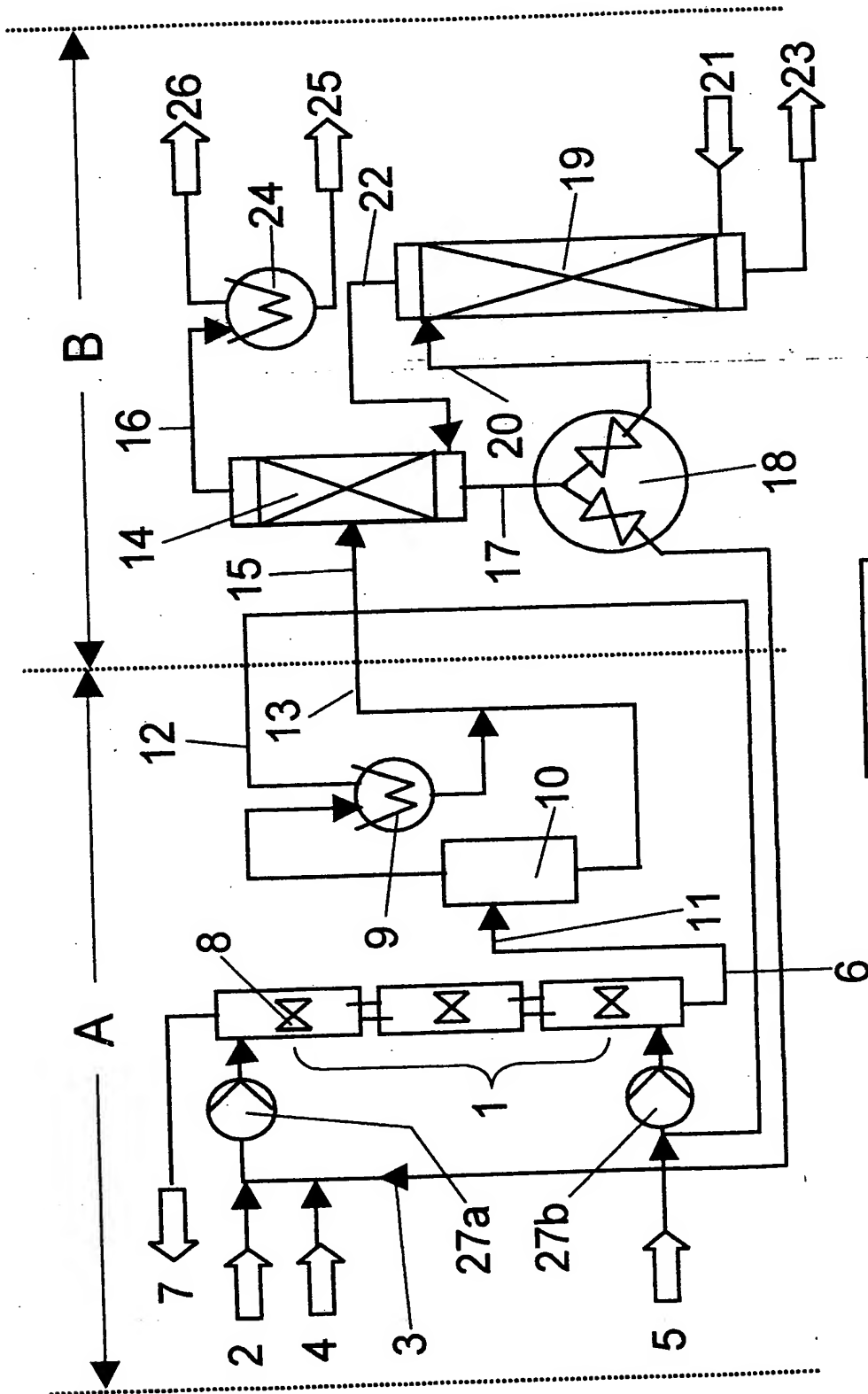
5

### Zusammenfassung

#### Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat

- 10 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von überschüssigem Methanol mit Kohlenmonoxid unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimethylat als Katalysator in einem druckfesten bei dem durch Einsatz von mindestens zwei, vorzugsweise im Gegenstrom betriebenen Reaktorelementen in Kombination mit einer feststoff-
- 15 freien Entsalzung des Reaktorausstrags bei einer Temperatur um 100°C und einem Druck um 100 bar eine sehr ökonomische, weitestgehend störungsfreie Produktion von Methylformiat in jeder gewünschten Qualität und mit sehr guter Produktionskapazität ermöglicht wird.

- Ferner wird das Verfahren zur feststofffreien Entsalzung und Vorrichtungen zur
- 20 Durchführung dieser Verfahren beschrieben.



Figur

